

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.201.184

①⑫ N° d'enregistrement national.
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

72.35149

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt 4 octobre 1972, à 15 h 1 mn.
④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 17 du 26-4-1974.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) B 32 b 27/00.

⑦① Déposant : Société dite : ENGIN MATRA, résidant en France.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Plasseraud, Devant, Gutmann, Jacquelin, Lemoine.

⑤④ Matériau composite élastomère-époxy et procédé de fabrication dudit matériau.

⑦② Invention de : Claude Guillot.

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne les matériaux composites constitués d'un élastomère et d'un adhésif du type couramment dénommé "résine époxy", bien qu'il s'agisse plutôt d'un intermédiaire de constitution d'une résine, et elle a plus particulièrement pour objet un matériau composite élastomère-époxy utilisable pour assembler par collage des pièces en matériau présentant des coefficients de dilatation thermique différents.

Le collage constitue une technique d'assemblage qui a trouvé au cours des dernières années un domaine d'application de plus en plus large, du fait de ses avantages. Mais les solutions classiques présentent des inconvénients chaque fois qu'il est nécessaire d'assembler deux matériaux présentant des coefficients de dilatation nettement différents, tels que le verre et un métal. En effet, les variations de température risquent, du fait de la rigidité de l'assemblage, de provoquer l'apparition de contraintes telles que la colle ou le matériau le plus faible cède.

Parmi les adhésifs les plus couramment utilisés parce que fournissant un assemblage particulièrement robuste, on peut citer les résines époxy, et notamment l'araldite. Lorsqu'on veut alors solidariser deux matériaux de coefficients de température différents par collage à l'araldite, on procède de la manière suivante. On enduit les deux faces d'un film de caoutchouc de forme convenable avec la résine additionnée d'un durcisseur, on place le film ainsi enduit entre les deux pièces à joindre et on polymérise, à 100°C environ pendant 15 minutes dans le cas de l'araldite. Un tel procédé s'adapte très mal à une construction en grande série, comme on la rencontre notamment dans le domaine de l'automobile. En effet, l'emploi de constituants liquides nécessite des manipulations nombreuses, prend du temps et oblige à des mesures de sécurité pour protéger les travailleurs chargés de l'application, d'autant plus qu'il y a dégagement de produits volatils. Le film de caoutchouc doit être encollé à part, puis placé alors qu'il est gluant, ce qui se traduit souvent par des déplacements latéraux intempestifs lors de la mise sous presse chauffante pour la polymérisation.

On a également proposé d'utiliser comme adhésif un mélange de résine époxy et de nylon dispersé dans la résine. Si cette solution donne des résultats satisfaisants en ce qui concerne la fiabilité de l'assemblage, même pour des variations

importantes de température, elle a en contre-partie l'inconvénient d'obliger à appliquer l'adhésif en phase liquide ou sous forme d'un film dans lequel coexistent deux composants de nature très différente, qui doit être soumis dans toute son épaisseur (importante pour fournir la souplesse requise) à polymérisation.

L'invention vise à fournir un matériau composite utilisable pour assembler des pièces présentant des coefficients de dilatation thermique différents, l'assemblage pouvant ultérieurement supporter des variations de température très importantes, répondant mieux que les produits de collage antérieurs aux exigences de la pratique, notamment du fait de sa facilité de mise en oeuvre et de la sécurité qu'il offre.

Dans ce but, l'invention propose un composite élastomère-époxy, caractérisé notamment en ce qu'il comprend un film de matériau élastomère d'épaisseur au moins égale à 0,3 mm, revêtu sur ses deux faces d'une pellicule solide de résine époxy thermodurcissable présentant une épaisseur comprise entre 0,10 et 0,20 mm, l'élastomère étant de nature telle qu'il est capable de résister sans perte de ses propriétés aux conditions de polymérisation de la résine, et, avantageusement, aux conditions de température dans lesquelles la résine se polymérise en une durée inférieure à une dizaine de minutes.

Pratiquement, on utilisera avantageusement un élastomère synthétique fluoré résistant à une température d'au moins 260°C qui permettra d'adopter une température de polymérisation élevée, et, corrélativement, d'effectuer cette polymérisation en quelques minutes.

La résine époxy devant se présenter sous forme de pellicule solide sur le composite prêt à l'emploi, il faut soit utiliser une résine de poids moléculaire élevé (au moins 4.000), soit la prépolymériser au cours de la fabrication du composite. Dans le premier cas, on peut notamment utiliser les résines de poids atomique compris entre 4.000 et 5.000, se polymérisant en quelques minutes à une température de 280°C ou plus lorsqu'elles sont accompagnées d'un durcisseur tout en ayant une durée de conservation longue à basse température en étant solubles dans des solvants volatils.

L'invention vise également à fournir un procédé de fabrication d'un tel composite sous une forme bobinée très maniable. Suivant l'invention, on fait circuler une bande ou une feuille de l'élastomère successivement sous un répartiteur qui dépose une pellicule de résine dissoute ou dispersée dans un solvant volatil, sous des moyens de chauffage destinés à évaporer le solvant et/ou à prépolymériser la résine pour constituer l'une des pellicules, puis, dans une position inverse par rapport à la précédente, sous un nouveau répartiteur et de nouveaux moyens de chauffage pour constituer l'autre pellicule.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit d'un composite constituant un mode particulier de réalisation de l'invention et de son procédé de fabrication.

COPY

AD ORIGINAL

La description se réfère à la figure unique qui l'accompagne et montre de façon extrêmement schématique un dispositif de fabrication du composite.

Comme il a été dit plus haut, le composite suivant l'invention est constitué par un film d'élastomère revêtu sur ses deux faces d'une pellicule solide de résine époxy thermodurcissable à une température compatible avec la tenue de l'élastomère. L'épaisseur du film d'élastomère doit être d'au moins 0,3 mm, pour que les contraintes de cisaillement créées par les variations de température dans les conditions normales d'emploi ne tendent pas à déchirer cet élastomère. Pratiquement, une épaisseur de 0,3 mm peut être considérée comme un minimum. Elle permet en effet encore d'obtenir un assemblage fiable lorsqu'il est porté à une température de l'ordre de -40°C , ce qui représente pratiquement le minimum pour des organes destinés à être exposés à l'atmosphère extérieure, tels que les véhicules automobiles, après polymérisation à une température de l'ordre de 280°C , qui permet un durcissement rapide de la résine. L'épaisseur maximum n'est évidemment fonction que des conditions d'emploi envisagées. Mais on aura pratiquement avantage à la garder à une valeur aussi faible que possible, pour diminuer l'encombrement et, dans la majeure partie des cas, une valeur de 0,5 mm sera proche de l'optimum.

L'élastomère doit évidemment ne pas devenir cassant aux températures les plus basses auxquelles il doit être soumis en service.

Pratiquement, on utilisera avantageusement un élastomère synthétique fluoré, qui résiste bien aux températures élevées. Entre autres élastomères de ce type, on peut citer, comme particulièrement intéressant, le caoutchouc synthétique constitué par un copolymère linéaire de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène présentant un poids moléculaire d'environ 60 000 et contenant environ 65 % de fluor, connu sous la Marque "VITON". Cet élastomère résiste à 200°C pendant 2 400 heures et peut être porté temporairement à une température de 280°C , qui suffit à la polymérisation en quelques minutes des résines époxy les plus appropriées.

Chacune des faces du film est revêtue d'une couche de résine époxy qui présente une épaisseur d'au moins 0,1 mm, dont la continuité et la régularité doivent être élevées.

COPY

Pratiquement, une couche de 0,15 mm, qui permet de concilier régularité et polymérisation rapide, donnera en général un résultat très satisfaisant.

- 5 Parmi les résines époxy utilisables, on peut citer celles qui présentent un poids moléculaire compris entre 4000 et 5000 (et sont donc sous forme solide) mélangées à un durcisseur constitué par des produits de condensation d'aldéhyde, tels que les résines d'urée, de mélamine, et de phénol-formaldéhyde. Les résines de poids moléculaire élevé mentionnées plus haut restent
10 solubles dans des mélanges de solvants, tels que des mélanges de toluène ou de xylène avec des matières oxygénées et notamment les cétones. Les solutions obtenues ont une faible viscosité et peuvent donc être étalées sans difficulté sous forme de couche mince. La résine est de préférence chargée en nylon ou analogue.
15 Des résines en solution alcooliques sont également utilisables.

- Le composite caoutchouc-époxy peut être fabriqué à l'aide d'une installation du genre décrit sur la figure unique ci-jointe. Le caoutchouc, sous forme de bande de largeur convenable pour l'utilisation envisagée, est stocké sur une bobine 1 montée
20 libre en rotation. Il faut noter à ce sujet que certains élastomères synthétiques se prêtent mal à la constitution de bande de grande longueur et qu'on sera, dans ce cas, amené à les présenter à l'entrée du dispositif sous forme de feuille. La bande 2 sortant de la bobine 1 est entraînée par deux rouleaux 3
25 munis d'un mécanisme d'entraînement non représenté et elle passe sous un répartiteur 4 chargé d'une solution de mélange résine époxy-durcisseur. Ce répartiteur dépose sur la face supérieure de la bande 2 une couche 5 d'épaisseur convenable. La bande ainsi enduite passe ensuite entre une ou plusieurs séries
30 de rouleaux, chaque série comprenant un rouleau de support inférieur 6 et un rouleau supérieur 7 de calibrage et de régularisation. La bande passe ensuite sous des moyens de chauffage, schématisés sur la figure par une rampe 8 de chauffage par infrarouge. Cette partie de l'installation doit évidemment être
35 ventilée, ce qui ne pose pas de problème puisque l'on se trouve à poste fixe. Les solvants peuvent d'ailleurs être partiellement récupérés. L'intensité du chauffage et la longueur de la rampe sont choisies de façon qu'à la sortie de ces moyens la résine se présente sous forme d'une couche solide, donc dépourvue de
40 solvant. De plus, dans certains cas, il peut être avantageux de prépolymériser la résine, bien que cette solution,

qui a l'inconvénient de réduire ultérieurement la durée de stockage possible, soit en général écartée lorsqu'on utilise les résines solides données à titre d'exemple plus haut.

Des rouleaux de renvoi 9 et 10 inversent le sens de circulation de la bande 2 et la font circuler sous un nouveau répartiteur 4', entre un ou plusieurs couples de rouleaux 6' et 7', et sous une rampe de chauffage 8'. Tous ces organes étant très similaires à ceux qui viennent d'être décrits, il n'est pas nécessaire de rappeler encore leur constitution.

Enfin, la bande ainsi enduite sur ses deux faces s'enroule sur une bobine de réception 13 entraînée par des moyens non représentés qui maintiennent la bande en tension. Une bobine 12 fournit en même temps un intercalaire 11 destiné à éviter que les spires successives du composite n'adhèrent les unes aux autres. Cet intercalaire peut notamment être une pellicule de chlorure de polyvinyle lisse.

Le composite ainsi constitué peut se conserver avant emploi pendant des périodes de temps assez longues, à condition d'être maintenu à basse température, de préférence au-dessous de 0°C, pour éviter la polymérisation spontanée de la résine.

L'emploi du composite ressort de la description qui précède : on découpe dans la bande la pièce de forme nécessaire, on la met en place entre les deux organes à joindre, une pression de contact faible suffisant en général à assurer l'adhésion, et on chauffe à la température et pendant la durée requises pour obtenir un durcissement complet. Pratiquement, il suffit en général de porter les pellicules de résine pendant 2 minutes environ à 280°C.

Le composite suivant l'invention est susceptible d'applications très diverses du fait notamment de sa facilité de mise en oeuvre. On voit que la résine ne dégagera pas de produit volatil lors de sa polymérisation, ce qui évite l'obligation de mesures de sécurité. Les phénomènes d'allergie rencontrée chez les ouvriers qui doivent manipuler les résines en phase liquide sont éliminés. La vitesse d'emploi est très élevée, ce qui permet l'application aux fabrications de série. On peut par exemple citer dans l'industrie de l'automobile la fixation des pare-brise et lunettes arrière, la solidarisation d'éléments de carrosserie les uns métalliques, les autres en matériaux synthétiques éventuellement armés, la fixation des organes de

manoeuvre des vitres sur celles-ci. Dans le domaine aéronautique, on peut également citer la fixation de revêtements sur des panneaux en nid d'abeilles.

REVENDICATIONS

- 1 - Composite élastomère-époxy utilisable pour assembler par collage des pièces en matériaux présentant des coefficients de dilatation thermique différents, caractérisé en ce qu'il comprend un film de matériau élastomère d'épaisseur au moins égale à 0,3 mm revêtu sur ses deux faces d'une pellicule solide de résine époxy thermodurcissable présentant une épaisseur comprise entre 0,10 et 0,15 mm, l'élastomère étant capable de résister à la température à laquelle la résine se polymérise en une durée inférieure à 10 minutes.
- 2 - Composite suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'élastomère est un élastomère synthétique fluoré résistant à une température d'au moins 260°C.
- 3 - Composite suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'élastomère est un copolymère linéaire de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène, présentant un poids moléculaire d'environ 60 000 et contenant environ 65 % de fluor.
- 4 - Composite suivant les revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la résine est constituée de l'intermédiaire époxy proprement dit et d'un durcisseur.
- 5 - Composite suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la résine est chargée en nylon.
- 6 - Composite suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une bande bobinée avec un intercalaire mince et lisse en matériau plastique, tel que le chlorure de polyvinyle.
- 7 - Procédé de fabrication d'un composite suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'on fait circuler la bande successivement sous un répartiteur qui dépose une pellicule de résine dissoute dans un solvant volatil, sous des moyens de chauffage destinés à évaporer le solvant et/ou à prépolymériser la résine, puis, dans une position inverse par rapport à la précédente, sous un nouveau répartiteur et de nouveaux moyens de chauffage.
- 8 - Procédé suivant la revendication 7, caractérisé par des moyens de calibrage interposés entre chaque répartiteur et les moyens de chauffage qui le suivent.



